

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/001759

International filing date: 19 February 2005 (19.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE

Number: 10 2004 009 940.5

Filing date: 26 February 2004 (26.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 March 2005 (14.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 10 2004 009 940.5

**Anmeldetag:** 26. Februar 2004

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Aufzeichnungsflüssigkeiten

**IPC:** C 09 D, C 09 B

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 10. November 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Klostermeyer", is placed over the typed name of the President.

## Patentansprüche

1. Wässrige Aufzeichnungsflüssigkeiten, enthaltend
  - 5 (a) mindestens ein Farbmittel, das nicht vollständig von Polymer umhüllt ist,
  - (b) mindestens zwei Netzmittel, gewählt aus alkoxylierten Alkoholen, alkoxylierten Acetylenalkoholen, gegebenenfalls alkoxylierten Acetylendiolen, Alkylpolyglucosiden, Zuckeresteralkoxylaten, Fluortensiden, anionischen Tensiden und kationischen Tensiden.
- 10 2. Aufzeichnungsflüssigkeiten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie
  - (c) mindestens ein Dispergiermittel enthalten.
- 15 3. Aufzeichnungsflüssigkeiten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie zwei Netzmittel (b1) und (b2) enthalten, deren Gewichtsverhältnis im Bereich von 1 : 20 bis 20 : 1 liegt.
- 20 4. Aufzeichnungsflüssigkeiten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie bis zu 2 Gew.-% an (b) enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsflüssigkeit.
- 25 5. Aufzeichnungsflüssigkeiten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie
  - (d) mindestens ein Bindemittel enthalten.
- 30 6. Verfahren zur Herstellung von Aufzeichnungsflüssigkeiten nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man
  - (a) mindestens ein Farbmittel, das nicht vollständig von Polymer umhüllt ist,
  - (b) mindestens 2 Netzmittel, gewählt aus alkoxylierten Alkoholen, alkoxylierten Acetylenalkoholen, gegebenenfalls alkoxylierten Acetylendiolen, Alkylpolyglucosiden, Zuckeresteralkoxylaten, Fluortensiden, anionischen Tensiden und kationischen Tensiden,
  - (c) gegebenenfalls mindestens ein Dispergiermittel,
  - (d) gegebenenfalls mindestens ein Bindemittel,
  - (e) Wasser und
  - (f) gegebenenfalls weitere Hilfsmittel

40

## 2

in einem oder mehreren Schritten miteinander vermischt.

7. Verwendung von Aufzeichnungsflüssigkeiten nach Anspruch 1 bis 5 oder von Aufzeichnungsflüssigkeiten, hergestellt nach Anspruch 6, als Tinten für das Ink-Jet-Verfahren.
8. Verfahren zum Bedrucken von Substraten nach dem Ink-Jet-Verfahren unter Verwendung von Aufzeichnungsflüssigkeiten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 oder von Aufzeichnungsflüssigkeiten, hergestellt nach Anspruch 6.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um textile Substrate handelt.
10. 15. Bedruckte Substrate, erhältlich nach einem Verfahren nach Anspruch 8 oder 9.

## Aufzeichnungsflüssigkeiten

## Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Aufzeichnungsflüssigkeiten, enthaltend

- (a) mindestens ein Farbmittel, das nicht vollständig von Polymer umhüllt ist,
- (b) mindestens zwei Netzmittel, gewählt aus alkoxylierten Alkoholen, alkoxylierten Acetylenalkoholen, gegebenenfalls alkoxylierten Acetylendiolen, Alkylpolyglucosiden, Zuckeresteralkoxylaten, Fluortensiden, anionischen Tensiden und kationischen Tensiden.

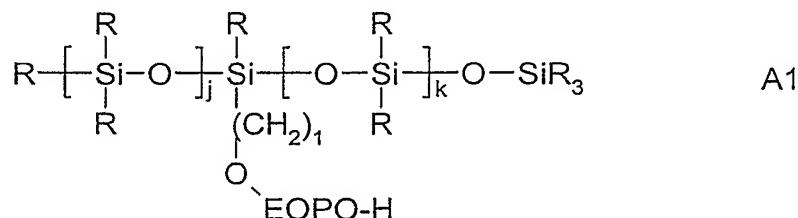
10 An Aufzeichnungsflüssigkeiten und insbesondere Tinten, die beim Ink-Jet-Verfahren (Tintenstrahldruckverfahren wie Thermal Ink Jet, Piezo Ink Jet, Continuous Ink Jet, Valve Jet, Transferdruckverfahren) eingesetzt werden, werden eine Reihe von Anforderungen gestellt: Sie müssen zum Drucken geeignete Viskosität und Oberflächenspannung aufweisen, sie müssen lagerstabil sein, d.h., sie sollen nicht koagulieren oder flokulieren, und sie dürfen nicht zur Verstopfung der Druckerdüse führen, was insbesondere bei dispergierten, also nicht gelöste Farbmittelteilchen enthaltenden Tinten problematisch sein kann. Die Anforderungen an die Lagerstabilität dieser Aufzeichnungsflüssigkeiten und insbesondere Tinten beinhaltet zusätzlich, dass sich dispergierte Farbmittelteilchen nicht absetzen. Weiterhin müssen die Tinten im Falle des Continuous Ink Jet stabil gegen den Zusatz von Leitsalzen sein und bei Erhöhung des Ionengehaltes keine Tendenz zum Ausflocken zeigen. Außerdem müssen die erhaltenen 15 Drucke den koloristischen Anforderungen genügen, d.h. hohe Brillanz und Farbtiefe zeigen, und gute Echtheiten, z.B. Reibechtheit, Lichtechntheit, Wasserechtheit und Nassreibechtheit, gegebenenfalls nach Nachbehandlung wie beispielsweise Fixierung, und gutes Trocknungsverhalten aufweisen.

20 25 30 35

Außerdem ist es erforderlich, dass die Tinten auf dem Substrat möglichst schnell trocknen, damit zu druckende Bilder oder Schriftzüge nicht verlaufen und sich beispielsweise die Tintentröpfchen verschiedener Farbe nicht vermischen. Dabei ist es zur Herstellung von gestochen scharfen Drucken erforderlich, dass man nicht nur die Trocknungszeit der Drucke minimiert, sondern dass auch während der Zeit, in der die Tintentröpfchen auf dem zu bedruckenden Substrat stehen, die Tintentröpfchen nicht verlaufen. Diese Fähigkeit der Tinte wird auch als Stand bezeichnet. Der Stand der bisher bekannten Tinten, auch als Definition der Drucke bezeichnet, ist noch zu verbessern.

EP 1 153 992 beschreibt pigmentierte Tinten, wobei die Pigmentteilchen mit einem Harz umhüllt sind und das Harz eine anionische Gruppe hat und wobei die Tinte neben dem umhüllten Pigment 0,1 bis Gew.-% eines Acetylenglykoltensids und oder/ein Polysiloxan der Formel A1

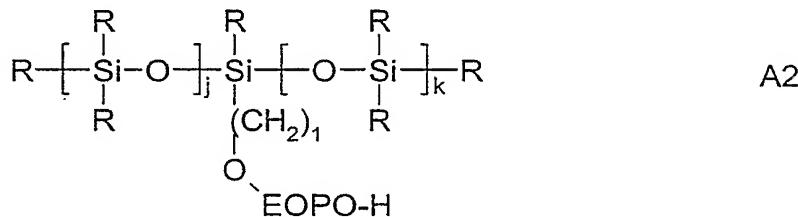
5



enthält. Dabei steht  $j$  und  $k$  jeweils für 1 oder mehr, die Reste R sind gleich oder verschieden und stehen für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, und EOPO-H steht für mindestens eine Ethylenoxideinheit oder mindestens eine Propylenoxideinheit oder mindestens eine Polyalkylenoxideinheit, in der die Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten statistisch oder in Blockform aneinander gereiht sein können.

EP 1 234 859 beansprucht eine pigmentierte Tinte, die mindestens eine Verbindung

15 der allgemeinen Formel A2 enthält



und in der die Variablen wie oben stehend definiert sind.

US 6,241,811 beansprucht eine Tintenformulierung, die eine gegebenenfalls alkoxylierte Acetylenglykolverbindung enthält.

EP 1 333 048 offenbart Tintenformulierungen mit 20 bis 60 % Feststoffen, enthaltend jeweils ein speziell substituiertes Acetylendiol.

25

EP 1 295 916 offenbart Tinten für das Ink-Jet-Verfahren, die ein vollständig Polymer-umhülltes Pigment oder einen vollständig Polymer-umhüllten Farbstoff enthalten, weiterhin Wasser und mindestens eine spezielle Verbindung, gewählt aus Acetylenglykolverbindungen, Acetylenalkoholen, Glykolethern oder 1,2-Alkylenglykolen. Vollständig 30 Polymer-umhüllte Pigmente bzw. Farbstoffe werden gemäß der Offenbarung von EP 1 295 916 beispielsweise so gemacht, dass man das benötigte Polymer in Gegenwart von vollständig zu umhüllenden Pigment bzw. Farbstoff herstellt. Die Verwendung

von vollständig Polymer-umhülltem Pigment ist gemäß EP 1 295 916 essentiell, weil sonst keine befriedigenden Bilder erreicht werden können (S. 12, Zeile 54 bis S. 13, Zeile 4).

5 Es zeigt sich jedoch, dass die drucktechnischen Eigenschaften der aus dem Stand der Technik bekannten Tinten noch zu verbessern sind. Beispielsweise neigen einige der aus dem Stand der Technik bekannten Tinten noch stark zum Schäumen.

10 Es bestand also die Aufgabe, Aufzeichnungsflüssigkeiten und insbesondere Tinten für das Ink-Jet-Verfahren bereit zu stellen, die die oben erwähnten Nachteile nicht aufweisen. Weiterhin bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von verbesserten Aufzeichnungsflüssigkeiten und insbesondere Tinten für das Ink-Jet-Verfahren bereit zu stellen. Weiterhin bestand die Aufgabe, bedruckte Substrate bereit zu stellen.

15 Demgemäß wurde die eingangs definierten Aufzeichnungsflüssigkeiten gefunden.

15 Demgemäß wurde die eingangs definierten Aufzeichnungsflüssigkeiten gefunden.

Im Folgenden werden auch die Begriff Tinten und Tinten für das Ink-Jet-Verfahren für Aufzeichnungsflüssigkeiten verwendet.

20 Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten mindestens ein Farbmittel, vorzugsweise in partikulärer Form, beispielsweise Pigmente oder Dispersfarbstoffe. Unter Pigmenten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung praktisch nicht lösliche, dispergierte feinteilige, organische oder anorganische Farbmittel gemäß der Definition in DIN 55944 zu verstehen.

25

Beispielhaft ausgewählte Pigmente sind

- Monoazopigmente: C.I. Pigment Brown 25;  
C.I. Pigment Orange 5, 13, 36 und 67;  
C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31,  
48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1,  
53:3, 57:1, 63, 112, 146, 170, 184, 210, 245 und  
251;  
C.I. Pigment Yellow 1, 3, 73, 74, 65, 97, 151 und  
183;
- Disazopigmente: C.I. Pigment Orange 16, 34 und 44;  
C.I. Pigment Red 144, 166, 214 und 242;  
C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106,  
113, 126, 127, 155, 174, 176 und 188;

4

- Anthanthronpigmente: C.I. Pigment Red 168 (C.I. Vat Orange 3);
- Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147 und 177;  
C.I. Pigment Violet 31;
- 5 - Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147 und 177;  
C.I. Pigment Violet 31;
- Anthrapyrimidinpigmente: C.I. Pigment Yellow 108 (C.I. Vat Yellow 20);
- 10 - Chinacridonpigmente: C.I. Pigment Red 122, 202 und 206;  
C.I. Pigment Violet 19;
- Chinophthalonpigmente: C.I. Pigment Yellow 138;
- 15 - Dioxazinpigmente: C.I. Pigment Violet 23 und 37;
- Flavanthronpigmente: C.I. Pigment Yellow 24 (C.I. Vat Yellow 1);
- 20 - Indanthronpigmente: C.I. Pigment Blue 60 (C.I. Vat Blue 4) und 64  
(C.I. Vat Blue 6);
- Isoindolinpigmente: C.I. Pigment Orange 69; C.I. Pigment Red 260;  
C.I. Pigment Yellow 139 und 185;
- 25 - Isoindolinonpigmente: C.I. Pigment Orange 61; C.I. Pigment Red 257 und  
260; C.I. Pigment Yellow 109, 110, 173 und 185;
- Isoviolanthronpigmente: C.I. Pigment Violet 31 (C.I. Vat Violet 1);
- 30 - Metallkomplexpigmente: C.I. Pigment Yellow 117, 150 und 153; C.I. Pigment  
Green 8;
- Perinonpigmente: C.I. Pigment Orange 43 (C.I. Vat Orange 7);  
C.I. Pigment Red 194 (C.I. Vat Red 15);
- 35 - Perylenpigmente: C.I. Pigment Black 31 und 32; C.I. Pigment Red  
123, 149, 178, 179 (C.I. Vat Red 23), 190  
(C.I. Vat Red 29) und 224; C.I. Pigment Violet 29;

5

– Phthalocyaninpigmente: C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 und 16; C.I. Pigment Green 7 und 36;

5 – Pyranthronepigmente: C.I. Pigment Orange 51; C.I. Pigment Red 216 (C.I. Vat Orange 4);

– Thioindigopigmente: C.I. Pigment Red 88 und 181 (C.I. Vat Red 1); C.I. Pigment Violet 38 (C.I. Vat Violet 3);

10 – Triarylcarboniumpigmente: C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62; C.I. Pigment Green 1; C.I. Pigment Red 81, 81:1 und 169; C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27; C.I. Pigment Black 1 (Anilinschwarz);

15 – C.I. Pigment Yellow 101 (Aldazingelb);  
– C.I. Pigment Brown 22.

Beispiele für anorganische Pigmente sind:

20 – Weißpigmente: Titandioxid (C.I. Pigment White 6), Zinkweiß, Farbenzinkoxid; Zinksulfid, Lithopone; Bleiweiß;

25 – Schwarzpigmente: Eisenoxidschwarz (C.I. Pigment Black 11), Eisen-Mangan-Schwarz, Spinellschwarz (C.I. Pigment Black 27); Ruß (C.I. Pigment Black 7);

30 – Buntpigmente: Chromoxid, Chromoxidhydratgrün; Chromgrün (C.I. Pigment Green 48); Cobaltgrün (C.I. Pigment Green 50); Ultramaringrün; Kobaltblau (C.I. Pigment Blue 28 und 36); Ultramarinblau; Eisenblau (C.I. Pigment Blue 27); Manganblau; Ultramarinviolett; Kobalt- und Manganviolett; Eisenoxidrot (C.I. Pigment Red 101); Cadmiumsulfoselenid (C.I. Pigment Red 108); Molybdatrot (C.I. Pigment Red 104); Ultramarinrot;

35 Eisenoxidbraun, Mischbraun, Spinell- und Korundphasen (C.I. Pigment Brown 24, 29 und 31), Chromorange;

40

## 6

5 Eisenoxidgelb (C.I. Pigment Yellow 42); Nickeltitan-  
gelb (C.I. Pigment Yellow 53; C.I. Pigment Yellow  
157 und 164); Chromtitangelb; Cadmiumsulfid und  
Cadmiumzinksulfid (C.I. Pigment Yellow 37 und 35);  
Chromgelb (C.I. Pigment Yellow 34), Zinkgelb, Erd-  
alkalichromate; Neapelgelb; Bismutvanadat  
(C.I. Pigment Yellow 184);

10 - Interferenzpigmente: Metalleffektpigmente auf der Basis beschichteter  
Metallplättchen; Perlglanzpigmente auf der Basis  
metalloxidbeschichteter Glimmerplättchen; Flüssig-  
kristallpigmente.

15 Als bevorzugte Pigmente sind dabei Monoazopigmente (insbesondere verlackte  
BONS-Pigmente, Naphthol AS-Pigmente), Disazopigmente (insbesondere Diarylgelb-  
pigmente, Bisacetessigsäureacetanilidpigmente, Disazopyrazolongrige), Chinacri-  
donpigmente, Chinophthalonpigmente, Perinonpigmente, Phthalocyaninpigmente, Tri-  
arylcarboniumpigmente (Alkaliblaupigmente, verlackte Rhodamine, Farbstoffsalze mit  
komplexen Anionen), Isoindolinpigmente und Ruße zu nennen.

20 25 Beispiele für besonders bevorzugte Pigmente sind im einzelnen: C.I. Pigment Yellow  
138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3 und 15:4,  
C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 5, 38 und 43 und C.I. Pigment Green 7.

30 35 Die oben aufgeführten Pigmente können vorteilhaft zur Erstellung von Ink-Jet-Tinten-  
sets auf Basis der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten eingesetzt werden.  
Der Gehalt der einzelnen Aufzeichnungsflüssigkeiten bzw. Tinten an den jeweiligen  
Pigmenten ist dabei an die jeweiligen Erfordernisse (z.B. Trichromie) anzupassen, d.h.  
cyan, magenta, gelb und schwarze Pigmente müssen im Gehalt aufeinander abge-  
stimmt werden.

Folgende Pigmentkombinationen sind für Trichromieerfordernisse besonders zu emp-  
fehlen:

40 35 - C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3 und  
C.I. Pigment Black 7;

- C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Blue 15:3 oder 15:4  
und C.I. Pigment Black 7;

- C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 43 und C.I. Pigment Green 7;
- 5 - C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Blue 15:3 oder 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 5 und C.I. Pigment Green 7;
- C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Blue 15:3 oder 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 38 und C.I. Pigment Green 7;
- 10 - C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Blue 15:3 oder 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 43 und C.I. Pigment Green 7.

Beispielhaft ausgewählte Dispersfarbstoffe sind im Einzelnen:

- 15 - C.I. Disperse Yellow 2, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 11:1, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 20 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 184:1, 198, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227 und 228;
- 25 - C.I. Disperse Orange 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 25:1, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 40, 41, 41:1, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 136, 137, 138, 139, 30 140, 141, 142, 143, 145, 146, 147 und 148;
- C.I. Disperse Red 2, 3, 4, 5, 5:1, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 30:1, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 40, 41, 43, 43:1, 46, 48, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 55:1, 56, 58, 59, 60, 61, 63, 65, 66, 69, 70, 35 72, 73, 74, 75, 76, 77, 79, 80, 81, 82, 84, 85, 86, 86:1, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 96, 97, 98, 100, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 115, 116, 117, 118, 120, 121, 122, 123, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 151:1, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 40 163, 164, 165, 166, 167, 167:1, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 190:1,

191, 191:1, 192, 193, 194, 195, 211, 223, 224, 273, 274, 275, 276, 277, 278,  
279, 280, 281, 302:1, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315,  
316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331,  
332, 333, 334, 335, 336, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 346, 347, 348, 349,  
5 352, 356 und 367;

10 - C.I. Disperse Violet 1, 2, 3, 4, 4:1, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18,  
19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 31, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41,  
42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 70, 81,  
86, 87, 88, 89, 91, 92, 93, 94, 96 und 97;

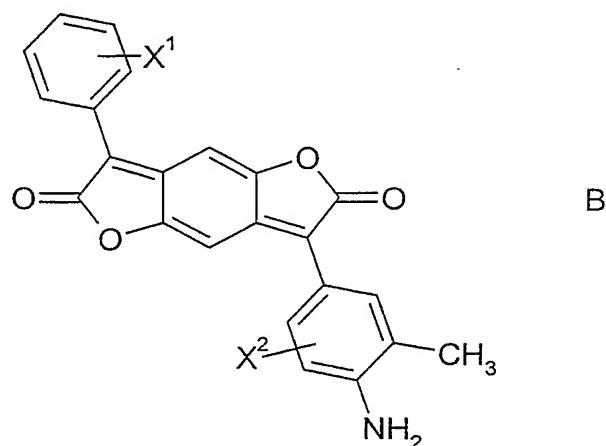
15 - C.I. Disperse Blue 2, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 13:1, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20,  
21, 22, 23, 23:1, 24, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 36, 38, 39, 40, 42, 43, 44,  
45, 47, 48, 49, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 58, 60, 60:1, 61, 62, 63, 64, 64:1, 65, 66,  
68, 70, 72, 73, 75, 76, 77, 79, 80, 81, 81:1, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91,  
92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 103, 104, 105, 107, 108, 109, 111, 112,  
113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 121, 122, 123, 125, 126, 127, 128, 130, 131,  
132, 133, 134, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148,  
149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165,  
20 165:2, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 195, 281, 282, 283,  
283:1, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 316, 317, 318,  
319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334,  
335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 349, 351 und  
359;

25 - C.I. Disperse Green 1, 2, 5, 6 und 9;

30 - C.I. Disperse Brown 1, 2, 3, 4, 4:1, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 18, 19, 20 und 21;

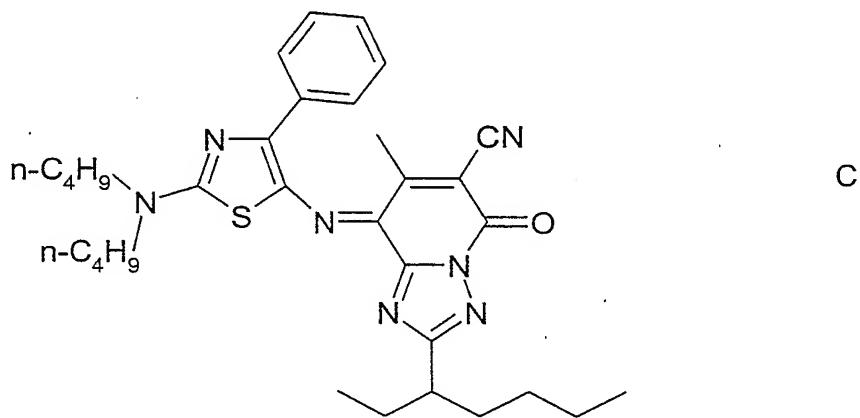
30 - C.I. Disperse Black 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 22, 24, 25, 26,  
27, 28, 29, 29:1, 30, 31, 32, 33, 34 und 36.

Darüber hinaus eignen sich substituierte Benzodifuranonfarbstoffe, deren Grundkörper der Formel B entspricht.



5 Benzodifuranonfarbstoffe der Formel B können an einem oder beiden Phenylringen substituiert sein. Als Substituenten  $X^1$  und  $X^2$  kommen Halogen, Alkyl, das gegebenenfalls durch nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen ist, Alkoxy, dessen Alkylrest durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann und darüber hinaus substituiert sein kann, Hydroxy, gegebenenfalls substituiertes Amino, Cyano, Nitro und Alkoxy carbonyl in Betracht.

10 Ferner ist der Farbstoff der Formel C geeignet:



15 Weitere Beispiele für geeignete Dispersfarbstoffe sind in WO 97/46623, WO 98/24850 und WO 99/29783 aufgeführt.

Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten können Mischungen von zwei oder mehr verschiedenen Farbmitteln enthalten. Bevorzugt enthalten jedoch erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten keine Mischungen von zwei oder mehr verschiedenen Farbmitteln, sondern jeweils nur ein Farbmittel.

5

Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten Farbmittel, die vorzugsweise in partikulärer Form vorliegen, d.h. in Form von Partikeln. Die Partikel können reguläre oder irreguläre Form aufweisen, beispielsweise können die Partikel in sphärischer oder annähernd sphärischer Form oder in Nadelform vorliegen.

10

In erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten enthaltene Farbmittel in partikulärer Form sollten möglichst feinteilig sein. Bevorzugt haben 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 99 Gew.-% der Farbmittelpartikel einen mittleren Teilchendurchmesser kleiner als 1 µm (Zahlenmittel), vorzugsweise kleiner als 0,5 µm und insbesondere einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,3 µm.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält eine erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeit im Bereich von 10 bis 100 g/l, bevorzugt 12 bis 70 g/l Farbmittel in vorzugsweise partikulärer Form.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten mindestens ein Farbmittel in nicht vollständig von Polymer umhüllter Form, das heißt, dass mindestens ein Farbmittel nicht vollständig von Polymer umhüllt ist. Unter nicht vollständig von Polymer umhüllten Farb-

25

mitteln können im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise solche Farbmittel in partikulärer Form verstanden werden, bei denen einige Farbmittelpartikel vollständig mit Polymer umhüllt sind und andere nur unvollständig. Unter nicht vollständig von Polymer umhüllten Farbmitteln können im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise auch solche Farbmittel verstanden werden, bei denen einige Farbmittelpartikel vollständig mit Polymer umhüllt sind und andere gar nicht. Weiterhin können beispielsweise unter nicht vollständig von Polymer umhüllten Farbmittel auch solche Farbmittel in partikulärer Form verstanden werden, die überhaupt nicht mit Polymer umhüllt sind.

30

35 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden unter nicht vollständig von Polymer umhülltem Farbmittel solche Farbmittel verstanden, bei denen mindestens 0,1 Gew.-% von Farbmittelpartikeln nicht vollständig von Polymer umhüllt sind, wie man beispielsweise mit Hilfe an sich bekannter Methoden, beispielsweise Ultrazentrifugieren oder TEM an repräsentativ ausgewählten Proben nach-  
40 weisen kann.

Erfindungsgemäße wässrige Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten weiterhin

5 (b) mindestens zwei Netzmittel, gewählt aus alkoxylierten Alkoholen, alkoxylierten Ace-tylenalkoholen, gegebenenfalls alkoxylierten Acetylendiolen, Alkylpolyglucosiden, Zu-ckeresteralkoxylaten, anionischen Tensiden und kationischen Tensiden.

Unter alkoxylierten Alkoholen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein- oder mehrfach, bevorzugt bis zu 30-fach alkoxylierte Alkohole der allgemeinen Formel I

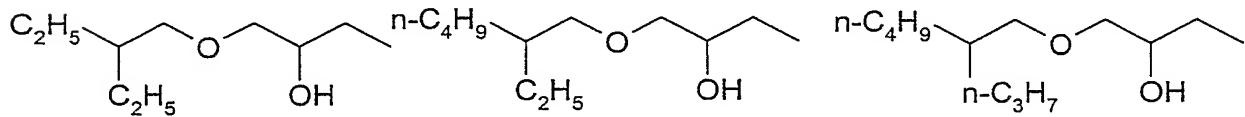
10  $R^1-O-(AO)_x-H$

I

verstanden, wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

15  $R^1$  gewählt aus  $C_5-C_{30}$ -Alkyl, unsubstituiert oder mit einer oder zwei Hydroxylgrup-  
pen substituiert, wobei eine oder auch zwei nicht-benachbarte  $CH_2$ -Gruppen  
durch Sauerstoff ersetzt sein können, beispielsweise n-Pentyl, iso-Pentyl,  
iso-Amyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, iso-Decyl,  
n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl,  
n-Octadecyl, n-Eicosyl und die Reste I a bis I c

20



I a

I b

I b

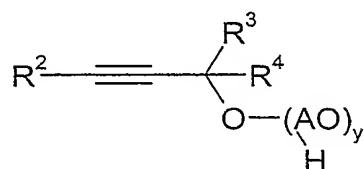
AO steht für gleiche oder verschiedene Alkylenoxideinheiten, beispielsweise Propy-  
lenoxideinheiten, Butylenoxideinheiten und insbesondere Ethylenoxideinheiten.

25

x ist eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 100, bevorzugt bis 50, besonders bevor-  
zugt 2 bis 30.

30

Unter alkoxylierten Acetylenalkoholen werden vorzugsweise Verbindungen der allge-  
meinen Formel II



II

verstanden, wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

5       $R^2$  gewählt  $C_1-C_{10}$ -Alkyl, unverzweigt oder verzweigt, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, besonders bevorzugt  $C_1-C_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

10     und Wasserstoff;

15      $R^3, R^4$  gleich oder verschieden und gewählt aus  $C_1-C_{10}$ -Alkyl, unverzweigt oder verzweigt, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, besonders bevorzugt  $C_1-C_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

20     und Wasserstoff;

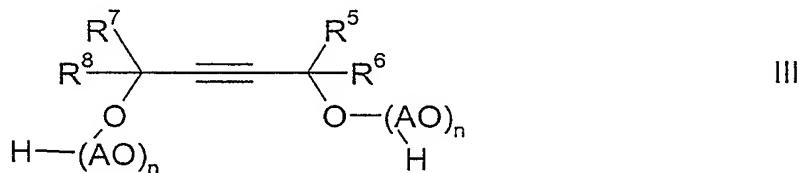
y      eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 100, bevorzugt bis 50, besonders bevorzugt 2 bis 30.

25     In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist mindestens ein Rest  $R^3$  oder  $R^4$  ungleich Wasserstoff.

30     In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist mindestens ein Rest  $R^3$  oder  $R^4$  gleich Methyl.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist  $R^3$  gleich Methyl und  $R^4$  ist  $C_1-C_{10}$ -Alkyl.  
AO ist wie oben stehend definiert.

35     Unter gegebenenfalls alkoxylierten Acetylendiolen werden vorzugsweise Verbindungen der allgemeinen Formel III verstanden



in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

$R^5, R^6, R^7, R^8$  sind jeweils gleich oder verschieden und gewählt aus

5  $C_1-C_{10}$ -Alkyl, unverzweigt oder verzweigt, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, besonders bevorzugt  $C_1-C_5$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl und iso-Pentyl;

10 und Wasserstoff;

n ist gleich oder verschieden und gewählt aus ganzen Zahlen im Bereich von 0 bis 50, bevorzugt 0 oder 1 bis 30 und besonders bevorzugt 3 bis 20;

15 AO ist wie oben stehend definiert.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind  $R^5$  und  $R^7$  ungleich Wasserstoff.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind  $R^5$  oder  $R^7$  gleich Methyl.

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind  $R^5$  und  $R^7$  gleich Methyl und  $R^6$  und  $R^8$  sind  $C_1-C_{10}$ -Alkyl, insbesondere Isobutyl.

30 Unter Alkylpolyglucosiden ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise an  $C_1$ -Position mit  $C_1-C_{20}$ -Alkanol, bevorzugt mit  $C_{12}-C_{20}$ -Alkanol veretherte Glucose zu verstehen. Aufgrund des Herstellungsprozesses sind Alkylpolyglucoside in der Regel mit  $C_1-C_6$ -verknüpften Di- und Polyglucosiden verunreinigt, die gegebenenfalls mit  $C_1-C_{20}$ -Alkanol verethert sind. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind 1,3 Äquivalente Zucker mit einem Äquivalent  $C_1-C_{20}$ -Alkanol verknüpft.

35 Unter Zuckeresteralkoxylaten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise ein- oder mehrfach mit Fettsäuren veresterte und mit 5 bis 80 Äquivalenten Alkyleneoxid, insbesondere mit Ethylenoxid alkoxylierte Zuckeralkohole zu verstehen. Bevorzugte Zuckeresteralkoxylate sind gewählt aus alkoxylierten Sorbitanfettsäuren, vorzugsweise ein- oder mehrfach mit Fettsäuren verestertes und mit 5 bis 80 Äquivalenten Alkyleneoxid, insbesondere Ethylenoxid alkoxyliertes Sorbit.

Unter Fluortensiden sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise Perfluor-C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub>-Carbonsäuren in Form ihrer Alkalimetallsalze und vorzugsweise ihrer Natriumsalze zu verstehen.

5 Unter anionischen Tensiden sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise Fettsäuresalze, insbesondere Alkalimetallsalze von Fettsäuren wie beispielsweise Stearinsäure und Palmitinsäure zu verstehen.

10 Unter kationischen Tensiden sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyltrimethylammoniumsalze, insbesondere Chloride oder Bromide zu verstehen.

15 Oben aufgeführte alkoxylierte Alkohole, alkoxylierte Acetylenalkohole, Acetylenglykole und Zuckeresteralkoxylate fallen aufgrund der Synthese üblicherweise in Form von Gemischen an, wobei sich die Komponenten der anfallenden Gemische üblicherweise durch ihren Alkoxylierungsgrad unterscheiden. Die Variablen x, y, n stehen daher für den mittleren Alkoxylierungsgrad (Zahlenmittel), der sich durch dem Fachmann bekannte Methoden wie beispielsweise Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmen lässt. Ein durch eine übliche Synthese anfallendes Gemisch wird im Rahmen der 20 vorliegenden Erfindung nicht als zwei verschiedene Netzmittel definiert.

25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Farbmittelbereitungen bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeit, an Netzmitteln (b), bevorzugt bis 2 Gew.-% und besonders bevorzugt bis 1,5 Gew.-%.

30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten bis zu 5 verschiedene Netzmittel (b1), (b2), (b3), (b4) und (b5), bevorzugt bis zu 3 verschiedene Netzmittel (b1), (b2) und (b3), besonders bevorzugt zwei Netzmittel (b1) und (b2).

35 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten zwei verschiedene Netzmittel (b1) und (b2) in Gewichtsanteilen im Bereich von 1 : 20 bis 20 : 1, bevorzugt 1 : 10 bis 10 : 1, besonders bevorzugt 1 : 5 bis 5 : 1.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten

40 (c) mindestens ein Dispergiermittel.

Weitere geeignete Dispergiermittel sind Maleinsäure-Acrylicsäurecopolymere, insbesondere solche mit Molekulargewicht  $M_n$  im Bereich von 2000 bis 10.000 g/mol, die in Form von statistischen Copolymeren oder Blockcopolymeren geeignet sind. Weitere geeignete Dispergiermittel sind N-Vinylpyrrolidon-Homopolymere und Acrylat-N-Vinyl-

5 pyrrolidin-Copolymere, insbesondere solche N-Vinylpyrrolidon-Homopolymere und Acrylat-N-Vinylpyrrolidin-Copolymere mit Molekulargewicht  $M_n$  im Bereich von 2000 bis 10.000 g/mol, in Form von statistischen Copolymeren oder Blockcopolymeren.

Bevorzugte Beispiele für Dispergiermittel sind beispielsweise alkoxylierte und partiell

10 sulfatierte Alkylphenole, wie beispielsweise die in US 4,218,218 beschriebenen Substanzen, oder Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd oder Gemische von Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten, wie sie beispielsweise in US 5,186,846 beschrieben sind.

15 Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten können beispielsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt bis 5 Gew.-% Dispergiermittel enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht an erfindungsgemäßer Aufzeichnungsflüssigkeit.

20 Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung

(d) mindestens ein Bindemittel.

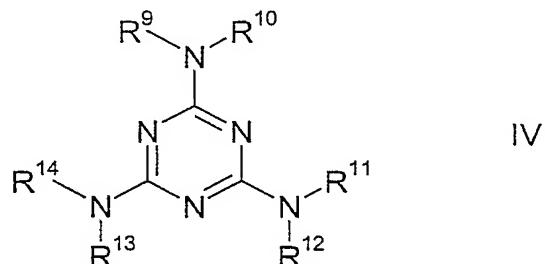
25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten und insbesondere erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren Bindemittel. Bindemittel können gewählt werden aus der Gruppe der strahlungshärtbaren Bindemittel, der thermisch härtbaren Bindemittel und der lufttrocknenden Bindemittel. Geeignete Bindemittel sind beispielsweise in WO 99/01516 und 30 WO 02/36695 beschrieben. Auch Dispergierbindemittelsysteme wie in WO 03/29318 sind als Zusatz geeignet.

Bindemittel können auch dispergierende Eigenschaften aufweisen und werden dann im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch als Dispergierbindemittel (dc) bezeichnet, 35 sie können im Rahmen der vorliegenden Erfindung Dispergiermittel (c) und Bindemittel (d) einzeln oder als Kombination ergänzen oder ersetzen.

Besonders gut geeignete Dispergierbindemittel (dc) sind solche, die erhältlich sind aus einer Kombination aus mindestens einem Polyurethan und einem Melaminharz. Geeignete Polyurethane lassen sich beispielsweise durch Umsetzung von einem oder mehreren Diisocyanaten mit einem oder mehreren Diolen ohne weitere hydrophile

Gruppen, beispielsweise Ethyenglykol, Propylen glykol oder 1,4-Cyclohexandi-methanol) und einem oder mehreren Diolen mit mindestens einer hydrophilen Gruppe, beispielsweise einer COOH-Gruppe (Einbau von beispielsweise Trimethyolpropansäure) oder einer SO<sub>3</sub>H-Gruppe nach ans ich bekannten Methoden synthetisieren. Besonders gut geeignete Diole ohne weitere hydrophile Gruppen sind Polyesterdiole, erhältlich beispielsweise durch Umsetzung von einer oder mehreren Dicarbonsäuren mit einem oder mehreren Diolen ohne weitere hydrophile Gruppen.

10 Besonders gut geeignete Melaminharze sind beispielsweise solche der allgemeinen Formel IV



15 R<sup>9</sup> bis R<sup>14</sup> gleich oder verschieden und ausgewählt aus Wasserstoff oder CH<sub>2</sub>-OR<sup>15</sup> oder CH(OR<sup>15</sup>)<sub>2</sub> oder CH<sub>2</sub>-N(R<sup>15</sup>)<sub>2</sub>

wobei R<sup>15</sup> gleich oder verschieden sind und ausgewählt aus

Wasserstoff,

20 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, verzweigt oder unverzweigt;

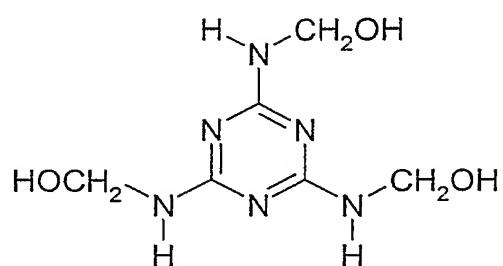
Alkoxyalkylen ausgewählt aus (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>w</sub>-H, (-CHCH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>w</sub>-H, (-CH<sub>2</sub>-CHCH<sub>3</sub>-O)<sub>w</sub>-H, (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>w</sub>-H, wobei

25 w eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist.

Vorzugsweise sind R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>13</sup> Wasserstoff, und R<sup>10</sup>, R<sup>12</sup> und R<sup>14</sup> sind ungleich Wasserstoff.

30 Insbesondere sind Melaminharze der Formel IV.1 geeignet

17



IV.1

Melaminharze im Sinne der vorliegenden Erfindung liegen im Allgemeinen nicht rein gemäß einer definierten Formel vor; üblicherweise werden intermolekulare Umlagerungen

5 der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup>, also Um-Acetalisierungsreaktionen und Um-Aminalisierungsreaktionen, und auch zu einem gewissen Grade Kondensationsreaktionen und Abspaltungsreaktionen beobachtet. Die oben angegebene Formel IV und insbesondere der Formel IV.1 ist in dem Sinne zu verstehen, dass sie die stöchiometrischen Verhältnisse der Substituenten definiert und auch intermolekulare Umlagerungsprodukte und Kondensationsprodukte mit umfasst.

0 Als Bindemittel vorzugsweise in Form von Dispersionen oder Emulsionen, sind beispielsweise geeignet: strahlungshärtbare, thermisch härtbare oder durch Luftoxidation trocknende, sogenannte lufttrocknende Bindemittel, also chemisch vernetzende Bindemittel, oder physikalisch trocknende Bindemittel, bei denen die flüssige Phase verdampft, beispielsweise Wasser oder ein organisches Lösemittel.

15 Strahlungshärtbare Bindemittel, die erfindungsgemäß Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten sein können, können durch Strahlung hoher Energie, d.h. elektromagnetische Strahlung insbesondere von 220 bis 450 nm, oder Elektronenstrahlung härten. Geeignet sind dazu radikalisch und kationisch polymerisierbare Bindemittel sowie deren Mischungen. Derartige Bindemittel sind als solche bekannt und beispielsweise beschrieben in Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints, SITA Technology, London 1991; UV and EB Curing Formulation for Printing Inks and Paints, SITA Technology, London 1991, und Vinyl Ethers – The innovative Challenge, Firmenschrift der BASF Aktiengesellschaft, 1997.

20 Als Beispiele für strahlungshärtbare Bindemittel seien acrylatgruppenhaltige, vinylgruppenhaltige und epoxidgruppenhaltige Monomere, Prepolymere und Polymere und deren Mischungen genannt.

25 Bei den acrylatgruppenhaltigen Bindemitteln handelt es sich insbesondere um Prepolymere auf Acrylat- oder Methacrylatbasis, wobei Prepolymere auf Acrylatbasis besonders bevorzugt sind.

Bevorzugte Acrylate und Methacrylate enthalten in der Regel 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 und besonders bevorzugt 2 bis 6 copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül. Das mittlere Molekulargewicht  $M_n$  beträgt bevorzugt  $\leq 15.000$  g, besonders bevorzugt  $\leq 5000$  g und ganz besonders bevorzugt 180 bis 3000 g, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) mit Polystyrol als Standard und THF als Elutionsmittel.

5 Als geeignete (Meth)Acrylatverbindungen seien beispielsweise (Meth)acrylsäureester und dabei bevorzugt Acrylsäureester von mehrwertigen Alkoholen genannt, insbesondere solchen, die neben den Hydroxylgruppen nur Ethergruppen oder keine weiteren funktionalen Gruppen enthalten. Beispiele für solche mehrwertigen Alkohole sind zweiwertige Alkohole wie Ethylenglykol, Propylenglykol sowie höhere Kondensationsprodukte wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, außerdem 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, alkoxylierte Phenole und Bisphenole wie beispielsweise ethoxyliertes Bisphenol A, Cyclohexandimethanol. Weiterhin sind dreiwertige Alkohole wie beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, 1,2,3-Butantriol oder Trimethylolethan geeignet.

10 20 Als Methacrylatverbindungen seien weiterhin Polyester(meth)acrylate genannt, wobei es sich um die (Meth)acrylsäureester von Polyesterolen handelt, die gesättigt oder ungesättigt sein können.

15 25 Geeignete Polyesterole werden beispielsweise durch Veresterung von Di- und Polycarbonsäuren, bevorzugt Dicarbonsäuren, mit Polyolen hergestellt. Bevorzugt werden als Dicarbonsäuren Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isomere der Phthalsäure sowie deren Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate wie beispielsweise Anhydride oder Dimethylester oder Diethylester der oben genannten Säuren. Als Polyole sind Ethylenglykol, Propylenglykol sowie höhere Kondensationsprodukte wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, außerdem 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol (Isomerengemisch) sowie Polyalkylenglykole auf Basis von Ethylenglykol und Propylenglykol geeignet.

30 35 40 Ein gutes Verfahren zur Herstellung der oben genannten (Meth)Acrylatverbindungen wird beispielsweise in EP-A 0 279 303 beschrieben.

Weiterhin kann es sich bei den (Meth)Acrylatverbindungen auch um Epoxid- oder Urethan(meth)acrylate handeln. Epoxid(meth)acrylate sind beispielsweise durch Umsetzung von epoxidierten Olefinen oder Mono-, Di- oder Polyglycidylethern wie bei-

spielsweise Bisphenol-A-diglycidylether mit (Meth)Acrylsäure erhältlich. Urethan(meth)-acrylate sind insbesondere Umsetzungsprodukte von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit Di- oder Polyisocyanaten.

5 Weiterhin kann es sich bei den (Meth)Acrylatverbindungen um Melamin(meth)acrylate und Silicon(meth)acrylate handeln.

Die (Meth)Acrylatverbindungen können auch ionisch, beispielsweise mit Säuregruppen oder Ammoniumgruppen, oder nichtionisch, beispielsweise mit Aminogruppen, modifiziert werden. Außerdem werden sie bevorzugt in Form wässriger Dispersionen oder Emulsionen eingesetzt, die als solche aus EP-A 0 704 469 und EP-A 0 012 339 bekannt sind.

10 Weiterhin können die (Meth)Acrylatverbindungen zur Einstellung der Viskosität mit so- genannten Reaktivverdünern gemischt werden. Als Reaktivverdünner eignen sich beispielsweise vinylgruppenhaltige Monomere, insbesondere

15 N-Vinylverbindungen wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam und N-Vinylformamid und

20 Vinylether, beispielsweise Ethylvinylether, Propylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether, sec.-Butylvinylether, tert.-Butylvinylether, Amylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, n-Dodecylvinylether, n-Octadecylvinylether und Cyclohexylvinylether, Ethylenmonoglykolvinylether und Ethylenmonoglykoldivinylether, Di-, Tri- und Tetraethylenglykolmono- und divinylether, Propylenglykoldivinylether, Polyethylenglykoldivinylether, 25 Ethylenglykol-n-butylvinylether, Triethylenglykolmethylethylvinylether, Polyethylenglykolmethylethylvinylether, 1,4-Butandiolmono- und divinylether, 1,6-Hexandiolmono- und divinylether, Cyclohexanidimethanolmono- und divinylether, Trimethylolpropanmono- und divinylether, Aminopropylvinylether, Diethylaminoethylvinylether und Polytetrahydrofurandivinylether;

30 30 Vinylester, beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylstearat, Vinylaurat,

Vinylaromaten, beispielsweise Styrol, Vinyltoluol, 2- und 4-n-Butylstyrol und 4-n-Decylstyrol;

35 sowie acrylathaltige Monomere, beispielsweise Phenoxyethylacrylat, tert.-Butylcyclohexylacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat und Trimethylolpropantriacrylat.

40 Vinylgruppenhaltige Verbindungen können auch direkt als kationisch polymerisierbare Bindemittel eingesetzt werden.

Weiterhin geeignete strahlungshärtbare Bindemittel sind epoxygruppenhaltige Verbindungen, beispielsweise Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid, epoxidiertes Polybutadien, epoxidiertes Sojabohnenöl, (3',4'-Epoxy-cyclohexylmethyl)-3,4-epoxycyclohexan-carboxylat und Glycidylether, beispielsweise 1,4-Butandioldiglycidylether, 1,6-Hexan-dioldiglycidylether, Bisphenol-A-diglycidylether und Pentaerythritdiglycidylether, wobei ebenfalls kationisch polymerisierbare Monomere, beispielsweise ungesättigte Aldehyde und Ketone, Diene wie Butadien oder Isopren, Vinylaromaten wie Styrol, N-subsituierte Vinylamine wie N-Vinylcarbazol und cyclische Ether wie Tetrahydrofuran mitverwendet werden können.

15 Insbesondere dann, wenn die Bindemittelhärtung mittels UV-Strahlung erfolgt, empfiehlt es sich, das Bindemittel zusammen mit einem Photoinitiator, welcher die Polymerisation in Gang setzt, auf den Druck aufzubringen.

20 Geeignete Photoinitiatoren für radikalische Photopolymerisationen sind z.B. Benzophenon und Benzophenonderivate wie beispielsweise 4-Phenylbenzophenon oder 4-Chlorbenzophenon, Acetophenonderivate wie beispielsweise 2-Hydroxy-2,2-dimethyl-acetophenon und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 1-Benzoylcyclohexan-1-ol, Benzoin und Benzoinether wie Methyl-, Ethyl- und Butylbenzoinether, Benzilketale wie Benzildimethylketal, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, Acylphosphinoxide wie 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid und Bisacylphosphin-oxide.

25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten 0,1 bis 20 Gew.-% bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bis 5 Gew.-% Bindemittel, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Aufzeichnungsflüssigkeit.

30 Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten können als weitere Hilfsmittel (f) organische Lösungsmittel enthalten.

35 Niedermolekulares Polytetrahydrofuran ist ein bevorzugtes Lösungsmittel, es kann allein oder vorzugsweise im Gemisch mit einem oder mehreren schwer verdampfbareren, in Wasser löslichen oder mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

40 Bevorzugt verwendetes niedermolekulares Polytetrahydrofuran hat üblicherweise ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  von 150 bis 500 g/mol, bevorzugt von 200 bis 300 g/mol und besonders bevorzugt von etwa 250 g/mol (entsprechend einer Molekulargewichtsverteilung).

Bevorzugt verwendetes niedermolekulares Polytetrahydrofuran kann auf bekannte Weise über kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt werden. Dabei entstehen lineare Polytetramethylenglykole.

5 Wenn bevorzugt verwendetes niedermolekulares Polytetrahydrofuran im Gemisch mit weiteren organischen Lösungsmitteln als Zuschlagstoff verwendet wird, werden hierfür im Allgemeinen schwer verdampfbare (d.h. in der Regel bei Normaldruck einen Siedepunkt > 100°C aufweisende) und damit eine wasserrückhaltende Wirkung besitzende organische Lösungsmittel eingesetzt, die in Wasser löslich oder mit Wasser mischbar sind.

10 Als Lösungsmittel eignen sich außerdem mehrwertige Alkohole, bevorzugt unverzweigte und verzweigte mehrwertige Alkohole mit 2 bis 8, insbesondere 3 bis 6, Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,2-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Pentite wie Arabit, Adonit und Xylit und Hexite wie Sorbit, Mannit und Dulcit.

15 Weitere geeignete Lösungsmittel sind Polyethylen- und Polypropylenglykole, worunter auch die niederen Polymere (Di-, Tri- und Tetramere) verstanden werden sollen, und deren Mono- (vor allem C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-)alkylether. Bevorzugt sind Polyethylen- und Polypropylenglykole mit mittleren Molekulargewichten von 100 bis 1500 g/mol, insbesondere von 200 bis 800 g/mol, vor allem von 300 bis 500 g/mol. Als Beispiele seien Di-, Tri- und Tetraethylenglykol, Diethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether, Triethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether, 20 Di-, Tri- und Tetra-1,2- und -1,3-propylenglykol und Di-, Tri- und Tetra-1,2- und -1,3-propylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether genannt.

25 Weiterhin als Lösungsmittel geeignet sind Pyrrolidon und N-Alkylpyrrolidone, deren Alkylkette vorzugsweise 1 bis 4, vor allem 1 bis 2, Kohlenstoffatome enthält. Beispiele für geeignete Alkylpyrrolidone sind N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon und N-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidon.

30 Beispiele für besonders bevorzugte Lösungsmittel sind 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Glycerin, Sorbit, Diethylenglykol, Polyethylenglykol (M<sub>w</sub> 300 bis 500 g/mol), Diethylenglykolmonobutylether, Triethylenglykolmonobutylether, Pyrrolidon, N-Methyl-pyrrolidon und N-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidon.

35 Bevorzugt verwendetes niedermolekulares Polytetrahydrofuran kann auch mit einem oder mehreren (z.B. zwei, drei oder vier) der oben aufgeführten Lösungsmitteln gemischt werden.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten 0 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, ein oder mehrere organische Lösungsmittel enthalten, bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht 5 der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeit.

Organische Lösemittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind bei Zimmertemperatur flüssig.

10 Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten in einer speziellen Variante der vorliegenden Erfindung keine organischen Lösemittel, die einen Siedepunkt unter 247°C aufweisen, gemessen bei Normaldruck. Unter „keine Lösemittel“ ist im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verstehen, dass der Anteil an eventuell als Verunreinigung enthaltenen organischen Lösemitteln mit einem Siedepunkt von unter 247°C geringer 15 ist als insgesamt 0,1 Gew.-%, bevorzugt geringer als 0,05 Gew.-% und besonders bevorzugt geringer als 0,01 Gew.-%. Beispiele für organische Lösemittel mit einem Siedepunkt unter 247°C sind beispielsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, N-Methyl-pyrrolidon, Propylenglykol, Propylencarbonat, Diethylen-monomethylether, Diethylen-monoethylether, Diethylen-mono-n-butylether, Di-n-Butylether, 1,2-Dimethoxyethan, 20 Isopropanol und Ethanol.

Das oder die organischen Lösemittel, insbesondere auch die genannten besonders bevorzugten Lösungsmittelkombinationen, können vorteilhaft durch Harnstoff (bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeit bzw. der erfindungsgemäßen Tinte für das Ink-Jet-Verfahren) ergänzt werden, der die wasserrückhaltende Wirkung des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches noch verstärkt.

25 30 Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten können weitere Hilfsmittel (f) enthalten, wie sie insbesondere für wässrige Ink-Jet-Tinten und in der Druck- und Lackindustrie üblich sind. Genannt seien beispielsweise Erythrit, Pentite wie Arabit, Adonit und Xylit und Hexite wie Sorbit, Mannit und Dulcit. Genannt seien weiterhin Polyethylenglykole mit einem  $M_w$  von mehr als 2000 g/mol bis etwa 10.000 g/mol, bevorzugt bis 800 g/mol. Genannt seien weiterhin Konservierungsmittel wie beispielsweise 1,2-Benzisothiazolin-3-on und dessen Alkalimetallsalze, Mittel zur Regulierung der Viskosität, Verlaufshilfsmittel, Benetzer (z.B. benetzend wirkende Tenside auf der Basis von ethoxylierten oder propoxylierten Fett- oder Oxoalkoholen, Propylenoxid/Ethylenoxid-Blockcopolymeren, Alkylphenothersulfaten, Alkylpolyglycosiden, Alkylphosphonaten, Alkylphenyl-phosphonaten, Alkylphosphaten, Alkylphenylphosphaten, Antiabsetzmittel, Glanzverbesserer, Gleitmittel, Haftverbesserer, Hautverhinderungsmittel, Mattierungsmittel, Emulgatoren, Stabilisatoren, Hydrophobiermittel, Lichtschutzadditive, Griffverbesserer, Antista-

35 40

tikmittel, Basen wie beispielsweise  $K_2CO_3$  oder Säuren, spezielle Carbonsäuren wie beispielsweise Milchsäure oder Zitronensäure zur Regulierung des pH-Wertes. Wenn vorstehend genannte Mittel Bestandteil erfindungsgemäßer Aufzeichnungsflüssigkeiten, beträgt ihre Gesamtmenge in der Regel 2 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten eine dynamische Viskosität von 1 bis 30 mPa·s, bevorzugt 1 bis 20 mPa·s, besonders bevorzugt 2 bis 15 mPa·s, jeweils bestimmt bei 20°C.

10

Die Oberflächenspannung erfindungsgemäßer Aufzeichnungsflüssigkeiten beträgt bei 20°C in der Regel 20 bis 70 mN/m, insbesondere 20 bis 40 mN/m, besonders bevorzugt 25 bis 35 mN/m.

15

Der pH-Wert erfindungsgemäßer Aufzeichnungsflüssigkeiten liegt im allgemeinen im Bereich von 5 bis 10, vorzugsweise im Bereich von 7 bis 9.

20

Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten (e) Wasser, vorzugsweise entionisiertes (entsalztes oder vollentsalztes) Wasser. Sie werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung daher als wässrige Aufzeichnungsflüssigkeiten bezeichnet. Der bevorzugte Gehalt an Wasser beträgt mindestens 30 Gew.-%, bevorzugt mindestens 45 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 65 Gew.-%.

25

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten weniger als 500 ppm an freien Schwermetallionen, bevorzugt weniger als 400 ppm, bezogen jeweils auf die Masse der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeit. Beispielhaft für Schwermetallionen sind zu nennen:  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ . Insbesondere enthalten erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten bzw. erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren bis zu 300 ppm Eisen.

30

Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten mit weniger als 500 ppm an Schwermetallionen lassen sich beispielsweise dadurch herstellen, dass man aufgereinigte Pigmente einsetzt oder indem man bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten Schritte wie Ausfällen, Aussalzen, Ionenaustauschverfahren, Filtern, elektrolytische Verfahren oder andere dem Fachmann an sich bekannte Verfahren zur Deionisierung anwendet. Auch ist es möglich, entsprechend gereinigtes organisches Lösungsmittel und vollentsalztes Wasser einzusetzen.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten weniger als 0,05 Gew.-% Chlorid, bestimmt als Natriumchlorid.

5 Bei Verwendung von erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten als Tinten für das Ink-Jet-Verfahren beobachtet man, dass sie im Kurzzeitbereich (0,1 Sekunden oder weniger) eine sehr geringe Oberflächenspannungsdifferenz aufweisen. Darunter ist zu verstehen, dass man bei der Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannung nach DIN 53914 Werte nahe der statischen Oberflächenspannung erhält, d. der

10 Unterschied zwischen statischer und dynamischer Oberflächenspannung liegt nach 0,1 Sekunden oder eher in der Regel im Bereich von 0,01 bis 0,45 mN/m, bevorzugt 0,1 bis 0,4 mN/m.

15 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung erfindungsgemäßer Aufzeichnungsflüssigkeiten, im Folgenden auch erfindungsgemäßes Herstellverfahren genannt. Das erfindungsgemäße Herstellverfahren umfasst üblicherweise einen oder mehrere Schritte, in denen man Komponenten von erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten mischt.. Solche Schritte nimmt man in den üblichen Mischapparaturen vor, beispielsweise in Dissolvern, Kesseln, Mühlen, Rollbänken,

20 Kugelmühlen oder Rührwerkskugelmühlen.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das erfindungsgemäße Herstellverfahren dadurch gekennzeichnet, dass man

25 (a) mindestens ein Farbmittel, das nicht vollständig von Polymer umhüllt ist,  
(b) mindestens 2 Netzmittel, gewählt aus alkoxylierten Alkoholen, alkoxylierten Acetylenalkoholen, gegebenenfalls alkoxylierten Acetylendiolen, Alkylpolyglucosiden, Zuckeresteralkoxylaten, Fluortensiden, anionischen Tensiden und kationischen Tensiden,  
30 (c) gegebenenfalls mindestens ein Dispergiermittel,  
(d) gegebenenfalls mindestens ein Bindemittel,  
(e) Wasser und  
(f) gegebenenfalls weitere Hilfsmittel

35 in einem oder mehreren Schritten miteinander vermischt.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens mischt man mindestens ein Farbmittel (a), das nicht vollständig von Polymer umhüllt ist, beispielsweise in Form eines wasserhaltigen Presskuchens, zusammen mit Wasser (e) in einer geeigneten Apparatur vor, beispielsweise in einem Dissolver. Die resultierende Mischung dispergiert man anschließend, beispielsweise in einer Mühle oder in einer Schüttelap-

paratur, um die gewünschte Partikelgröße des oder der Farbmittel (in der Regel mittlerer Durchmesser bis 1 µm, bevorzugt bis 0,5 µm und besonders bevorzugt bis 0,2 µm, jeweils Zahlenmittel) zu erreichen. Anschließend gibt man mindestens zwei Netzmittel (b) und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel (f) und gegebenenfalls weiteres Wasser (e)

5 zu.

• In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens mischt man mindestens ein Farbmittel (a), das nicht vollständig von Polymer umhüllt ist, beispielsweise in Form eines wasserhaltigen Presskuchens, zusammen mit mindestens

10 einem Dispergiermittel (c) und Wasser (e) in einer geeigneten Apparatur vor, beispielsweise in einem Dissolver. Die resultierende Mischung dispergiert man anschließend, beispielsweise in einer Mühle oder in einer Schüttelapparatur, um die gewünschte Partikelgröße des oder der Farbmittel (in der Regel mittlerer Durchmesser bis 1 µm, bevorzugt bis 0,5 µm und besonders bevorzugt bis 0,3 µm, jeweils Zahlenmittel) zu erreichen. Anschließend gibt man mindestens zwei Netzmittel, gegebenenfalls weitere

15 Hilfsmittel (f) und gegebenenfalls weiteres Wasser (e) zu.

In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens mischt man mindestens ein Farbmittel (a), das nicht vollständig von Polymer umhüllt ist, beispielsweise in Form eines wasserhaltigen Presskuchens, zusammen mit mindestens

20 einem Dispergiermittel (c) und Wasser (e) in einer geeigneten Apparatur vor, beispielsweise in einem Dissolver. Die resultierende Mischung dispergiert man anschließend, beispielsweise in einer Mühle oder in einer Schüttelapparatur, um die gewünschte Partikelgröße des oder der Farbmittel (in der Regel mittlerer Durchmesser bis 1 µm, bevorzugt bis 0,5 µm und besonders bevorzugt bis 0,3 µm, jeweils Zahlenmittel) zu erreichen. Anschließend gibt man mindestens zwei Netzmittel, mindestens ein Bindemittel (d), gegebenenfalls weitere Hilfsmittel (f) und gegebenenfalls weiteres Wasser (e) zu.

25 30 In einer anderen Variante des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens vermischt man Farbmittel, ein Bindemittel, das dispergierende Eigenschaften haben kann (dc), und Wasser (e) in einer geeigneten Apparatur vor, beispielsweise in einem Dissolver. Die resultierende Mischung dispergiert man anschließend, beispielsweise in einer Mühle oder in einer Schüttelapparatur, um die gewünschte Partikelgröße des oder der Farbmittel (in der Regel mittlerer Durchmesser bis 1 µm, bevorzugt bis 0,5 µm und besonders bevorzugt bis 0,3 µm, jeweils Zahlenmittel) zu erreichen. Anschließend gibt man mindestens zwei Netzmittel, gegebenenfalls weitere Hilfsmittel (f) und gegebenenfalls weiteres Wasser (e) zu.

35 40 In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens vermischt man Farbmittel, ein Bindemittel, das dispergierende Eigenschaften haben kann (dc),

ein Hilfsmittel (f) wie vorzugsweise Polyethylenglykol und Wasser (e) in einer geeigneten Apparatur vor, beispielsweise in einem Dissolver. Die resultierende Mischung dispergiert man anschließend, beispielsweise in einer Mühle oder in einer Schüttelapparatur, um die gewünschte Partikelgröße des oder der Farbmittel (in der Regel mittlerer Durchmesser bis 1 µm, bevorzugt bis 0,5 µm und besonders bevorzugt bis 0,3 µm, jeweils Zahlenmittel) zu erreichen. Anschließend gibt man mindestens zwei Netzmittel, gegebenenfalls weitere Hilfsmittel (f) und gegebenenfalls weiteres Wasser (e) zu.

5 In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens vermischt 10 man Farbmittel, ein Bindemittel (d), ein Hilfsmittel (f) wie vorzugsweise Polyethylenglykol und Wasser (e) in einer geeigneten Apparatur vor, beispielsweise in einem Dissolver. Die resultierende Mischung dispergiert man anschließend, beispielsweise in einer Mühle oder in einer Schüttelapparatur, um die gewünschte Partikelgröße des oder der Farbmittel (in der Regel mittlerer Durchmesser bis 1 µm, bevorzugt bis 0,5 µm und besonders bevorzugt bis 0,3 µm, jeweils Zahlenmittel) zu erreichen. Anschließend gibt man mindestens zwei Netzmittel, gegebenenfalls weitere Hilfsmittel (f) und gegebenenfalls weiteres Wasser (e) zu.

15 Abschließend kann man jeweils mit einer Filtrievorrichtung mit Feinabtrennung im Bereich von 1 bis 0,5 µm filtrieren. So kann man erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten und insbesondere erfindungsgemäße Ink-Jet-Tinten erhalten.

20 Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten kann man direkt als oder zur Herstellung von Tinten, beispielsweise für das Ink-Jet-Verfahren verwenden. Insbesondere 25 kann man erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten direkt als oder zur Herstellung von Tinten für das Ink-Jet-Verfahren verwenden. Andere geeignete Tinten sind beispielsweise Tinten für Federhalter.

25 Wünscht man erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten zur Herstellung von Tinten zu verwenden, so arbeitet man in der Regel so weiter, dass man erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten verdünnt, beispielsweise mit Wasser, welches ein oder mehrere weitere der oben genannten Hilfsstoffe (f) enthalten kann. Beim Verdünnen kann man mischen, beispielsweise rühren.

30 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Bedrucken von Substraten, die beispielsweise flächig oder dreidimensional sein können, nach dem Ink-Jet-Verfahren unter Verwendung erfindungsgemäßer Aufzeichnungsflüssigkeiten oder erfindungsgemäßer Tinten. Dazu druckt man erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren auf das Substrat auf und kann den erhaltenen Druck anschließend 35 fixieren.

Beim Ink-Jet-Verfahren werden Tinten in kleinen Tröpfchen direkt auf das Substrat gesprüht. Man unterscheidet dabei ein kontinuierliches Verfahren, bei dem die Tinte gleichmäßig durch eine Düse gepresst und durch ein elektrisches Feld, abhängig vom zu druckenden Muster, auf das Substrat gelenkt wird, und ein unterbrochenes Tintenstrahl- oder "Drop-on-Demand"-Verfahren, bei dem der Tintenausstoß nur dort erfolgt, wo ein farbiger Punkt gesetzt werden soll. Bei dem letztgenannten Verfahren wird entweder über einen piezoelektrischen Kristall oder eine beheizte Kanüle (Bubble- oder Thermo-Jet-Verfahren) Druck auf das Tintensystem ausgeübt und so ein Tintentropfen herausgeschleudert. Solche Verfahrensweisen sind in Text. Chem. Color, Band 19 (8), Seiten 23 bis 29, 1987, und Band 21 (6), Seiten 27 bis 32, 1989, beschrieben.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Tinten für das Bubble-Jet-Verfahren und für das Verfahren mittels eines piezoelektrischen Kristalls.

15 Als Substratmaterialien sind geeignet:

- cellulosehaltige Materialien wie Papier, Pappe, Karton, Holz und Holzwerkstoffe, die auch lackiert oder anderweitig beschichtet sein können,
- metallische Materialien wie Folien, Bleche oder Werkstücke aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Silber, Gold, Zink oder Legierungen dieser Metalle, die lackiert oder anderweitig beschichtet sein können,
- silikatische Materialien wie Glas, Porzellan und Keramik, die ebenfalls beschichtet sein können,
- polymere Materialien jeder Art wie Polystyrol, Polyamide, Polyester, Polyethylen, Polypropylen, Melaminharze, Polyacrylate, Polyacrylnitril, Polyurethane, Polycarbonate, Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidone und entsprechende Copolymere und Blockcopolymere, biologisch abbaubare Polymere und natürliche Polymere wie Gelatine,
- Leder, sowohl Naturleder als auch Kunstleder, als Glatt-, Nappa- oder Velourleder,
- Lebensmittel und Kosmetika,

und insbesondere

- textile Substrate und Flächengebilde wie Gewebe, Maschenware, Webware, Non-wovens und konfektionierte Ware aus beispielsweise Polyester, modifizier-

tem Polyester, Mischgewebe aus mehr als zwei Materialien wie Polyestermixgewebe und Baumwollmischgewebe, cellulosehaltige Materialien wie Baumwolle, Jute, Flachs, Hanf und Ramie, Viskose, Wolle, Seide, Polyamid, Polyamidmischgewebe, Polyacrylnitril, Polyurethan, Poly-THF, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, 5 Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyester mikrofasern und Glasfasergewebe.

Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten und erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren zeigen insgesamt vorteilhafte Anwendungseigenschaften, vor allem gutes Anschreibverhalten und gutes Dauerschreibverhalten (Kogation) sowie guten 10 Stand, und ergeben Druckbilder hoher Qualität, d.h. hoher Brillanz und Farbtiefe sowie hoher Reib-, Licht-, Wasser- und Nassreibecheinheit, Waschechtheit und chemische Reinigungsbeständigkeit. Besonders geeignet sind sie zum Drucken auf gestrichenes und ungestrichenes Papier sowie textile Substrate.

15 Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Substrate, insbesondere textile Substrate, die nach einem der oben genannten erfindungsgemäßen Verfahren bedruckt wurden und sich durch besonders scharf gedruckte Bilder oder Zeichnungen sowie ausgezeichneten Griff auszeichnen.

20 Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man mindestens zwei, bevorzugt mindestens drei verschiedene erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten zu Sets kombinieren.

Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

25 Wenn nicht anders angegeben, wurden die für Synthesen verwendeten Lösemittel nach Standardmethoden getrocknet, siehe beispielsweise Autorenkollektiv Organikum, 3. Nachdruck der 15. Auflage, VEB Verlag der Wissenschaften, Leipzig 1984, Kapitel F: Reagenzienanhang (Seite 782 – 809). Stickstoff wurde zum Trocknen über je einen 30 Trockenturm mit  $\text{CaCl}_2$  und Blaugel geleitet.

Unter Wasser (e) wird im Folgenden stets mit Hilfe von Ionentauschern dionisiertes (vollentsalztes) Wasser verstanden, wenn nicht anders angegeben.

35 1. Synthese von Dispergierbindemitteln

Als Polyesterdiol wurde in den Beispielen 1.1 und 1.2 jeweils ein Polyesterdiol mit einer Hydroxylzahl von 140 mg KOH/g Polyesterdiol, bestimmt nach DIN 53240 verwendet, das aus Isophthalsäure, Adipinsäure und 1,4-Cyclohexandimethanol in Molverhältnis 40 1 : 1 : 2,2 erhältlich ist.

## 1.1. Synthese von Dispergierbindemittel (dc.1)

6,85 g Neopentylglykol, 7,03 g Dimethylpropionsäure, 51,95 g Polyesterdiol und 53,01 g 4,4'-Diphenyldiisocyanat wurden in 118,74 g Tetrahydrofuran, das zuvor über

5 Na/Benzophenon nach einer Labor-Standard-Methode destilliert worden war, gelöst. Man gab einen Tropfen Di-n-butylzinnldaurat zu und brachte die Reaktionslösung zum Kochen. Man erhitzte unter Rückfluss, bis sich kein freies Isocyanat mehr nachweisen ließ (titrimetrisch gemäß DIN 53 185). Danach kühlte man die Reaktionslösung mit Hilfe eines Eisbads ab, versetzte mit einer Lösung von 6,25 g Diethanolamin in 6,25 g 10 destilliertem Tetrahydrofuran und danach mit 5,4 g Triethylamin. Man gab 315 g Wasser zu und destillierte das Tetrahydrofuran ab. Man erhielt Dispergierbindemittel (dc.1) in wässriger Lösung, Feststoffgehalt 33 Gew.-%.

## 1.2. Synthese von Dispergierbindemittel (dc.2)

15 22,7 g Neopentylglykol, 23,6 g Dimethylpropionsäure; 175,3 g Polyesterdiol und 178,4 g 4,4'-Diphenyldiisocyanat wurden in 400 g Aceton, das zuvor über  $K_2CO_3$  nach einer Labor-Standard-Methode destilliert worden war, gelöst. Man gab einen Tropfen Di-n-butylzinnldaurat zu und brachte die Reaktionslösung zum Kochen. Man erhitzte

20 unter Rückfluss, bis sich kein freies Isocyanat mehr nachweisen ließ (titrimetrisch gemäß DIN 53 185). Danach kühlte man die Reaktionslösung mit Hilfe eines Eisbads ab, versetzte mit einer Lösung von 17,8 g Diethanolamin in 61,4 g destilliertem Aceton und danach mit 17,8 g Triethylamin. Man gab 500 g Wasser zu und destillierte das Tetrahydrofuran ab. Man erhielt Dispergierbindemittel (dc.2) in wässriger Lösung, Feststoff-  
25 gehalt 33 Gew.-%.

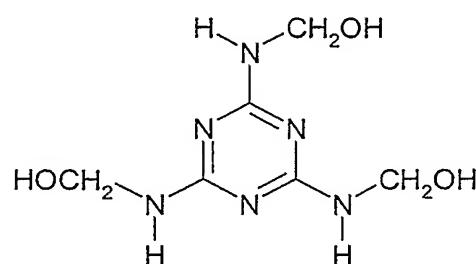
## 2. Herstellung von Farbmittelzubereitungen

30 Man setzte jeweils eine Schüttelapparatur des Typs Skandex, Volumen 100 ml, mit 60 g Glaskugeln, mittlerer Durchmesser 0,55 mm) zur Herstellung von Farbmittelzubereitungen (Anreibungen) ein.

## 2.1 Herstellung einer magenta Farbmittelzubereitung F.1

35 In die Schüttelapparatur wurden eingewogen:  
6,0 g Pigment P.R. 122  
18,02 g Dispergierbindemittel (dc.1)  
0,3 g einer 20 Gew.-% Lösung von 1,2-Benzisothiazolin-3-on in Propylenglykol  
2,69 g Melaminharz der Formel IV.1, (stöchiometrisches Verhältnis)

30



IV.1

29,94 g Wasser

Man schüttelte 4 Stunden. Man erhielt die magenta Farbmittelzubereitung F.1. Die Be-

5 stimmung des mittleren Partikeldurchmessers (Farbmittel) mit Hilfe eines Coulter Counters (Coulter LS230) ergab einen Durchmesser von 155 nm (Zahlenmittel). Wie durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) gezeigt werden konnte, waren nicht alle Farbmittelpartikel vollständig von Polymer umhüllt.

10 2.2 Herstellung einer blauen Farbmittelzubereitung F.2

Man ging vor wie unter 2.1 beschrieben, jedoch wog man 6,9 g Pigment Blau 15:3 statt P.R. 122 ein. Nach 4 Stunden Schütteln erhielt man die blaue Farbmittelzubereitung

15 F.2. Die Bestimmung des mittleren Partikeldurchmessers (Farbmittel) mit Hilfe eines Coulter Counters (Coulter LS230) ergab einen Durchmesser von 240 nm (Zahlenmittel). Wie durch Transmissionselektronenmikroskopie gezeigt werden konnte, waren nicht alle Farbmittelpartikel vollständig von Polymer umhüllt.

20 2.3 Herstellung einer magenta Farbmittelzubereitung F.3

Man ging vor wie unter 2.1 beschrieben, jedoch wog man 18,02 g dc.2 statt dc.1 ein.

Nach 4 Stunden Schütteln erhielt man die magenta Farbmittelzubereitung F.3. Die Be-

25 stimmung des mittleren Partikeldurchmessers mit Hilfe eines Coulter Counters (Coulter LS230) ergab einen Durchmesser von 130 nm (Zahlenmittel). Wie durch Transmissionselektronenmikroskopie gezeigt werden konnte, waren nicht alle Farbmittelpartikel vollständig von Polymer umhüllt.

2.4 Herstellung einer blauen Farbmittelzubereitung F.4

30 Man ging vor wie unter 2.3 beschrieben, jedoch wog man 6,9 g Pigment Blau 15:3 statt P.R. 122 ein. Nach 4 Stunden Schütteln erhielt man die blaue Farbmittelzubereitung F.4. Die Bestimmung des mittleren Partikeldurchmessers (Farbmittel) mit Hilfe eines Coulter Counters (Coulter LS230) ergab einen Durchmesser von 145 nm (Zahlenmittel). Wie durch Transmissionselektronenmikroskopie gezeigt werden konnte, waren nicht alle Farbmittelpartikel vollständig von Polymer umhüllt.

## 2.5 Herstellung einer roten Farbmittelzubereitung F.5 auf Basis eines Dispersfarbstoffs

Man ging vor wie unter 2.1 beschrieben, jedoch vermischt man die folgenden Substanzen:

5 15 g D.R. 60 (Dispersfarbstoff)

7,5 g Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von 600 g/mol

10 15 g Dispergiermittel (c.1) (Dispergiermittel aus US 5,186,848, Beispiel 3)

10 0,5 g Triethanolamin

62 g Wasser

15 Man erhielt die rote Farbmittelzubereitung F.5. Die Bestimmung des mittleren Partikel-durchmessers (Farbmittel) mit Hilfe eines Coulter Counters (Coulter LS230) ergab einen Durchmesser von 290 nm (Zahlenmittel). Die Partikel waren nicht mit Polymer be-deckt.

## 20 2.6 Herstellung einer blauen Farbmittelzubereitung F.6 auf Basis eines Dispersfarbstoffs

20 Man ging vor wie unter 2.5 beschrieben, jedoch ersetzte man D.R. 60 durch D.B. 72.  
Man erhielt die blaue Farbmittelzubereitung F.6. Die Bestimmung des mittleren Parti-keldurchmessers (Farbmittel) mit Hilfe eines Coulter Counters (Coulter LS230) ergab einen Durchmesser von 250 nm (Zahlenmittel). Die Partikel waren nicht mit Polymer be-deckt.

25 3. Herstellung von erfindungsgemäß Aufzeichnungsflüssigkeiten und von Ver-gleichs-Flüssigkeiten

30 Allgemeine Vorgehensweise:

35 Die Ingredienzien wurden gemäß Tabelle 1 wurden jeweils in der Reihenfolge gemäß Tabelle zusammengegeben und durch Rühren gut durchmischt. Nach Zugabe der je-weiligen Farbmittelzubereitung wurde noch 15 Minuten gerührt. Anschließend filtrierte man durch ein Netz, Porenweite 1  $\mu\text{m}$ . Man erhielt die erfindungsgemäß Aufzeich-nungsflüssigkeiten (Tinten) gemäß Tabelle 1.

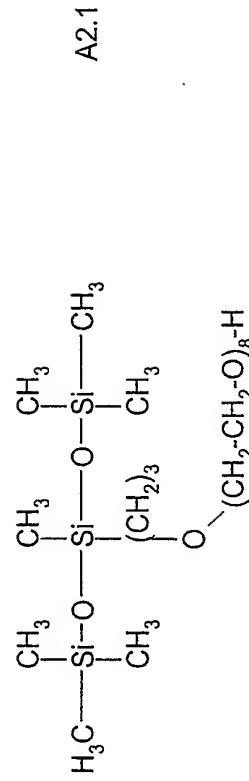
Tabelle 1: Herstellung von erfundungsgemäßien Tinten T.1 bis T.7 und T.9 bis T.10 und der Vergleichs-Tinten V-T.11 bis V-T.14

Nr.	Farbmittel-zubereitung	(b1)	(b2)	(c)	(e) [g]	(f)
T.1	25 g F.1	B1 (0,15 g)	B2 (0,2 g)	-	55	3 g Triethylenglykolmono-n-butylether, 7 g PE40, 8 g Glycerin, 0,15 g Ethylenglykol, 0,5 g BIT, 1 g Harnstoff
T.2	25 g F.3	B1 (0,5 g)	B2 (0,5 g)	-	52	5 g P-THF, 7 g PE40, 8 g Glycerin, 0,5 g Ethylenglykol, 0,5 g BIT, 1 g Harnstoff
T.3	25 g F.2	B1 (0,5 g)	B4 (0,3 g)	-	56,2	3 g Triethylenglykolmono-n-butylether, 5 g Pentan-1,2-diol, 8 g Glycerin, 0,5 g BIT, 0,5 g Ethylenglykol, 1 g Harnstoff
T.4	25 g F.2	B1 (0,5 g)	B2 (0,2 g)	-	56,2	2 g PE40, 5 g Pentan-1,2-diol, 8 g Glycerin, 0,4 g BIT, 0,5 g Ethylenglykol, 1 g Harnstoff
T.5	25 g F.3	B1 (0,5 g)	B5 (0,5 g)	-	52,0	5 g P-THF, 7 g PE40, 8 g Glycerin, 0,5 g BIT, 0,5 g Ethylenglykol, 1 g Harnstoff
T.6	25 g F.2	B1 (1,2 g)	B4 (0,5 g)	-	56,2	2 g PE40, 5 g Pentan-1,2-diol, 8 g Glycerin, 0,4 g BIT, 0,6 g Ethylenglykol, 1 g Harnstoff
T.7	25 g F.1	B2 (1,0 g)	B5 (0,5 g)	-	54,0	3 g Triethylenglykolmono-n-butylether, 7 g PE40, 8 g Glycerin, 0,5 g BIT, 1 g Harnstoff
T.9	24,82 g F.5	B4 (0,15 g)	B2 (0,4 g)	(c.1)	57,35	7 g Glycerin, 5 g PE40, 4 g Pentan-1,2-diol, 0,48 g BIT

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Farbmittel- zubereitung	(b1)	(b2)	(c)	(e) [g]	(f)
T.10	30,4 g F.6	B4 (0,15 g)	B2 (0,1 g)	(c.1)	52,37	6 g Glycerin, 6 g PE40, 4,5 g Pentan-1,2-diol, 0,48 g BIT
V-T.11	25 g F.1	- (*)	-	-	53,0	3 g Triethylenglykollmono-n-butylether, 7 g PE40, 8 g Glycerin, 0,5 g BIT, 1 g Harnstoff
V-T.12	25 g F.2	B1 (0,75 g)	-	-	52,0	5 g P-THF, 7 g PE40, 8 g Glycerin, 0,5 g BIT, 0,75 g Ethylenglykol, 1 g Harnstoff
V-T.13	25 g F.3	B4 (1,3 g)	-	-	56,2	3 g Triethylenglykollmono-n-butylether, 5 g Pentan-1,2-diol, 8 g Glycerin, 0,5 g BIT, 1 g Harnstoff
V-T.14	25 g F.3	B2 (1,2 g)	-	-	56,2	2 g PE40, 5 g Pentan-1,2-diol, 8 g Glycerin, 0,4 g BIT, 1 g Harnstoff

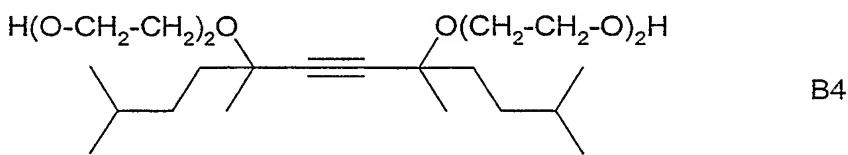
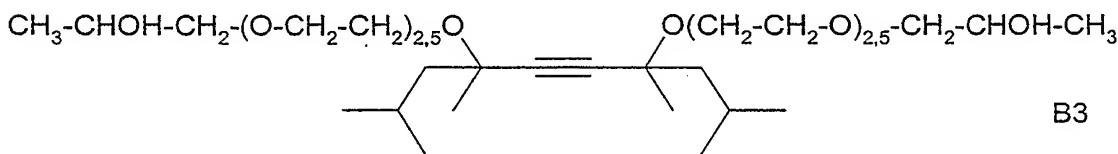
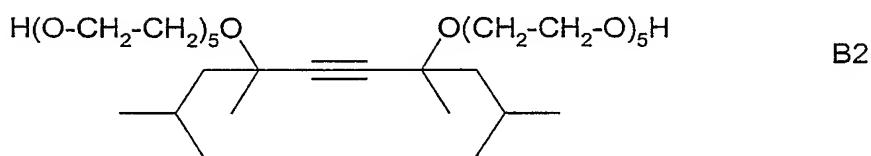
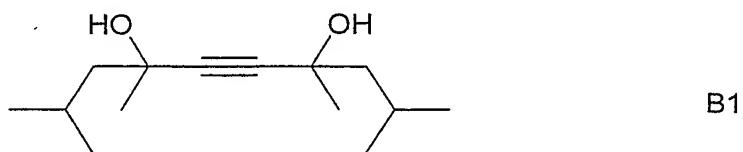
(\*) als Netzmittel wurde 0,5 g eines Netzmittels der Formel A2.1



gemäß EP 1 234 859 eingesetzt.

Verwendete Abkürzungen: PE40: Polyethylenglykol mit einem  $M_w$  von 400 g/mol, BIT: 20 Gew.-% Lösung von 1,2-Benzisothiazolin-3-on in Propylenglykol, P-THF: Poly-Tetrahydrofuran mit einem  $M_w$  von 250 g/mol

5 (c.1) ist – so enthalten – als Bestandteile der eingesetzten Farbmittelzubereitung erfasst und werden nur der Vollständigkeit halber aufgeführt.



10 B5

4. Druckversuche mit erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten und mit Vergleichs-Flüssigkeiten

15 Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten wurden in je eine Kartusche pro Aufzeichnungsflüssigkeit abgefüllt. Auch die Vergleichs-Flüssigkeiten wurden in je eine Kartusche abgefüllt.

Es wurden Druckversuche mit einem Tintenstrahldrucker der Fa. Mimaki, Typ TX2, auf wasserfestem Ink-Jet Papier durchgeführt. Mit jeder Tinte wurde eine Vollfläche von

720 x 720 dpi, Auflösung 8 pass., bedruckt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Ergebnisse der Druckversuche

5

Druckversuch Nr.	Aufzeichnungsflüs- sigkeit Nr.	Ergebnis Düsen		Bemerkungen
		Ausfall	Streuen	
4.1	T.1	0	1	-
V4.11	V-T.11	12	20	V-T.11 schäumte
4.2	T.2	0	2	-
V4.12	V-T.12	17	13	V-T.12 hatte Fettaugen
4.3	T.3	1	0	-
4.4	T.4	0	3	-
V4.14	T-V.14	20	23	V-T.14 schäumte stark
4.5	T.5	2	1	-
4.6	T.6	0	2	-
4.7	T.7	0	1	-
4.9	T.9	1	3	-
4.10	T.10	0	2	-
V4.13	T.13	1	23	-

Aufzeichnungsflüssigkeiten

Zusammenfassung

5 Wässrige Aufzeichnungsflüssigkeiten, enthaltend

- (a) mindestens ein Farbmittel, das nicht vollständig von Polymer umhüllt ist,
- (b) mindestens zwei Netzmittel, gewählt aus alkoxylierten Alkoholen, alkoxylierten Acetylenalkoholen, gegebenenfalls alkoxylierten Acetylendiolen, Alkylpolyglucosiden, Zuckeresteralkoxylaten, Fluortensiden, anionischen Tensiden und kationischen Tensiden.

10